

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 190 949

A2

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86400006.2

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: B 01 J 29/28  
C 07 C 41/09

(22) Date de dépôt: 03.01.86

(30) Priorité: 09.01.85 FR 8500331

(43) Date de publication de la demande:  
13.08.86 Bulletin 86/33(84) Etats contractants désignés:  
BE DE GB IT NL(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
4, Avenue de Bois-Préau  
F-92502 Rueil-Malmaison(FR)(72) Inventeur: Ferre, Gilbert  
"Le Trident" 72, Rond Point du Pont de Sèvres  
F-92100 Boulogne sur Seine(FR)(72) Inventeur: Dufresne, Pierre  
67, rue Georges Sand  
F-92500 Rueil Malmaison(FR)(72) Inventeur: Marcilly, Christian  
91 ter rue Condorcet  
F-78800 Houilles(FR)

(54) Obtention d'une offrétite synthétique riche en silice, application à la production d'hydrocarbures riches en oléfines légères par transformation du méthanol et/ou de diméthyléther.

(57) La présente invention concerne l'obtention d'offrétites stabilisée faiblement ou fortement enrichies en silice et débarrassées de la majeure par des ions alcalins originaux (potassium notamment) en effectuant des cycles traitements thermiques-traitements extractifs en phase liquide (échanges cationiques - attaques acides) sur des offrétites synthétiques comportant des ions potassium et des ions tétraméthylammonium, de rapport molaire silic sur alumine compris entre 4 et 10, et l'utilisation des offrétites fortement enrichies en silice pour convertir le méthanol, ou le diméthyléther, ou un mélange de ces deux réactifs en hydrocarbures légers riches en oléfines en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>.

EP 0 190 949 A2

La présente invention concerne l'obtention d'offrétites synthétiques enrichies en silice et l'utilisation de certaines de ces offrétites modifiées à la production d'hydrocarbures et tout particulièrement d'oléfines légères comprenant 2 à 4 atomes de carbone, par molécule, à partir de méthanol, de diméthyléther ou de leur mélange.

Le méthanol peut être préparé à partir de diverses sources carbonées d'origine non pétrolière, telles que le gaz naturel (méthane essentiellement) et le charbon en passant par le gaz de synthèse  $\text{CO} + \text{H}_2$ , ou telle que les végétaux par transformation de cellulose. Le méthanol pourrait ainsi constituer dans les années à venir une matière de base essentielle de la chimie pour la fabrication des grands intermédiaires de synthèse, ne serait-ce que par la facilité de son transport et de sa manipulation.

De nombreux travaux ont été consacrés à la conversion du méthanol en hydrocarbures. Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés et les plus performants sont des aluminosilicates cristallins du type zéolithe. Pour être actives et sélectives, les zéolithes issues de la synthèse hydrothermale doivent être au préalable débarrassées des cations alcalins que renferment généralement leurs structures. Elles développent alors des acidités très élevées qui leur permettent d'atteindre des activités très grandes dans la transformation du méthanol en hydrocarbures.

Un inconvénient majeur de la plupart de ces zéolithes est leur désactivation très rapide en quelques minutes ou dizaines de minutes par formation de dépôts carbonés. Parmi les premiers et principaux brevets mentionnant l'utilisation de zéolithes, on peut mentionner les brevets américains suivants : USP N° 3 036 134 de MATTOX et 3 529 033 de FRILETTE et WEISZ.

Depuis l'utilisation des premières zéolithes, des améliorations substantielles ont été apportées notamment grâce aux deux progrès suivants :

- 1) découverte de nouvelles structures zéolithiques, notamment plus riches en silice, grâce à de nouvelles méthodes de synthèses (sur lesquelles les premiers travaux ont été entrepris au début des années 1960) : c'est le cas des zéolithes de la série ZSM, des zéolithes NU-1, FU-1 etc...
- 2) mise au point de techniques de modification de la charpente aluminosilicatée de structures zéolithiques déjà connues (ces dernières sont souvent utilisables avec les nouvelles structures) qui permettent de modifier à volonté l'acidité de ces solides : c'est le cas des zéolithes du type faujasite et plus précisément de la zéolithe Y (C.V. Mc DANIEL et P.K. MAHER in "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 186-195) ; c'est aussi le cas de la mordénite (EBERLY, USP N° 3 506 400).

D'une manière générale, il apparaît que les zéolithes les plus intéressantes pour la conversion du méthanol en hydrocarbures, sont celles présentant des rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  voisins de, ou supérieurs à 10. Des rapports aussi élevés peuvent être obtenus soit directement à l'issue de la synthèse hydrothermique de la zéolithe, soit en modifiant par des traitements appropriés la structure de zéolithes synthétisées au départ avec des rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus faibles.

Les zéolithes acides les plus fréquemment utilisées pour la

conversion du méthanol en hydrocarbures sont les zéolithes du type ZSM, notamment ZSM-5 et ZSM-11, la zéolithe FU-1, la mordenite modifiée. Mise à part la dernière citée, ces zéolithes sont toutes obtenues à l'issue de leur synthèse avec des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés.

5 De nombreux brevets concernent la zéolithe ZSM-5 sous forme acide qui est caractérisée par des rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieurs à environ 30 et qui, surtout, présente l'avantage de ne pas permettre la formation de composés polyaromatiques précurseurs de coke au sein de sa structure, et donc d'être très stable au cours de la réaction catalytique.  
10 Les principaux brevets suivants peuvent ainsi être mentionnés : USP 3 894 103, 3 894 106, 3 894 107, 3 899 544, 3 928 484, 3 998 899, 4 083 888, 4 083 889. Des informations intéressantes peuvent également être trouvées dans diverses revues scientifiques telles que Journal of Catalysis 47, 249 (1977) Journal of Catalysis 53, 40 (1978) et Journal  
15 of Catalysis 61, 155 (1980).

La zéolithe ZSM-5, si elle est très stable, présente l'inconvénient d'une sélectivité médiocre en oléfines légères : elle produit en effet une quantité importante d'hydrocarbures plus lourds allant de  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{10}$  essentiellement donc situés dans la coupe essence. Bien que  
20 l'essence produite ait un excellent indice d'octane, ce produit est moins intéressant, car valorisable à un moindre prix, que les oléfines légères, notamment éthylène et propylène.

Divers artifices ont été utilisés pour améliorer la sélectivité de la zéolithe ZSM-5, notamment l'addition de phosphore, de silice, de  
25 carbone. Certaines de ces améliorations sont décrites dans les brevets précédemment cités.

Plus récemment, un brevet de MOBIL, GB 2 093 721, décrit l'utilisation de zéolithes enrichies en silice telles que ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38 et ZSM-48. Ces zéolithes sont  
30 synthétisées facilement avec des rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés, par exemple supérieurs à 30, voire même à 100.

Le brevet US 172 857 revendique l'utilisation de zéolithe FU-1 pour convertir le méthanol et/ou le diméthyléther essentiellement en hydrocarbures légers de  $C_1$  à  $C_4$ . Cette zéolithe est comme certaines zéolithes ZSM, à base d'une structure que l'on peut obtenir directement après synthèse avec un rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  élevé, égal ou supérieur à 50.

En dehors de quelques zéolithes du type ZSM et de zéolithes du type NU-1 ou FU-1, il est difficile de synthétiser directement des structures zéolithiques avec des rapports  $SiO_2/Al_2O_3$  élevés, supérieurs à 12-15 par exemple. C'est encore possible dans le cas de zéolithes n'appartenant pas au groupe des pentasils mais présentant des analogies structurales évidentes avec les zéolithes de ce groupe (elles possèdent par exemple les mêmes unités structurales secondaires 5-1, ainsi que le décrivent les deux articles suivants : W.M. MEIER et D.H. OLSON, Atlas of Zeolite Structure Types 1978, et J. DWYER, A. DYER, Chemistry and Industry, 1984, 2 avril, 237-240), telles que la mordénite et la ferrière-rite. Ainsi, il n'existe pas, à notre connaissance, de mordénite ou de ferrière-rite présentant directement, après synthèse, un rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  supérieur à 20 pour la mordénite (D.J. WHITTEMORE, Jr, Amer. Mineral., 1972, 57, 1146) et à 70 pour la ferrière-rite (R.M. BARRER, "Hydrothermale Chemistry of zeolites", Academic Press, London 1982, p. 257). Enfin, les zéolithes appartenant à des groupes autres que les pentasils ou que les groupes apparentés à ce dernier (groupe de la mordénite), telles les zéolites Y, la zéolithe  $\Omega$  (ou mazzite), l'érionite, l'offrétite, la chabazite, etc... ne peuvent être obtenues qu'exceptionnellement avec des rapports  $SiO_2/Al_2O_3$  supérieurs à 12-15 à l'issue de la synthèse hydrothermale. La ZSM-34, revendiquée par la Société MOBIL dans la demande de brevet US, 738 771 du 4 novembre 1976, semble être une de ces exceptions. Elle appartient à la famille érionite-offrétite, est caractérisée par une morphologie tubulaire différente de la morphologie habituelle de l'érionite, de l'offrétite ou de l'érionite T (cette dernière est le résultat de la co-cristallisation des deux zéolithes précédentes en cours de synthèse), et par un rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  compris entre 10 et 70.

En réalité, comme le mentionnent les brevets US 4 079 095 et 4 079 096, la zéolithe ZSM-34 aurait un rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  inférieur à 50 et semblerait même très difficile à obtenir avec un rapport  $SiO_2/Al_2O_3$

supérieur à 20. En effet, les exemples présentés dans les brevets USP 4 079 095 et 4 079 096, concernent uniquement une zéolithe ZSM-34 dont le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est voisin de 10 (10,2 au maximum). Ceci n'est pas surprenant car il est connu dans l'art antérieur qu'il est très difficile d'obtenir un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 10-15 avec les techniques actuelles de synthèse pour les structures du type éri-  
5 onite-offrétite. Les durées des tests de conversion du méthanol reportés dans ces brevets atteignent 12 heures au maximum, mais l'activité du cata-  
lyseur diminue encore rapidement puisque la production d'hydrocarbures  
10 passe de 42,6 % poids après 1,5 heure, à 32 % après 5 heures, à 15 % poids après 7,5 heures et à 8,9 % poids après 11,5 heures, la sélecti-  
vité en éthylène étant toutefois excellente puisqu'elle reste toujours proche de ou supérieure à 50 % poids (exprimée par rapport aux hydrocar-  
bures de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_5$ ).

15 La demande de brevet allemand DE 3 139 355-A 1 mentionne l'utilisation de la zéolithe ZKU, dont les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont compris entre 8 et 70, pour convertir le méthanol en hydrocarbures légers ( $\text{C}_1$  à  $\text{C}_5$  essentiellement) riches en oléfines. Les zéolithes ZKU  
20 semblent, d'après les données cristallographiques, appartenir également à la famille éri-  
onite-offrétite.

Les traitements modificateurs qui permettent de modifier notablement la composition de la charpente aluminosilicatée, sont une voie de choix pour ajuster les propriétés acides des zéolithes et améliorer leurs performances dans la conversion du méthanol en hydrocarbures.  
25 Cependant, les brevets mentionnant l'utilisation de tels traitements sont peu nombreux. Signalons les brevets USP 3 506 400 et 3 551 353 qui concernent l'application de tels traitements à la mordenite, la faujasite et l'éri-  
onite.

Un brevet récent de la société chimique de la Grande Paroisse  
30 F. 2 519 335, revendique ainsi l'utilisation d'une mordenite fortement enrichie en silice soit par une succession d'attaques acides, soit par une succession de traitements hydrothermiques entre 550 et 680°C et d'attaques acides alternés, pour la production sélective d'oléfines légères à partir de méthanol.

Dans la présente invention, on a utilisé des zéolites du type offrétite acide modifiée pour convertir le méthanol, le diméthyléther ou un mélange de ces deux réactifs, en hydrocarbures légers à majorité d'oléfines en  $C_2$  et  $C_3$ .

5 L'offrétite est une zéolithe, naturelle ou synthétique, appartenant au groupe chabazite. Sa structure a longtemps été considérée comme identique à celle de l'érionite, zéolithe de la même famille, par les similitudes de leurs spectres de diffraction X (HEY M.H. & FEJER E.E., Min. Mag. 33, 66, 1962). Cependant, ces deux structures sont différentes:  
10 d'une part, la maille hexagonale de l'offrétite a une dimension suivant l'axe C qui est la moitié de celle de l'érionite (BENNETT J.M. & GARD J.A., Nature 214, 1005, 1967), et ainsi, les raies 1 impaires présentes dans le spectres de diffraction X de l'érionite sont absentes dans les spectres de l'offrétite (GARD J.A. & TAIT J.M., Molecular Sieve Zeolites-1, Advan.  
15 Chem., Ser. 101, 230, 1971) ; d'autre part, les séquences d'empilement des deux zéolites sont différentes (WHYTE T.E. Jr., WU E.L., KERR G.T. & VENUTO P.B., J. Catal. 20, 88, 1971). L'offrétite possède ainsi une structure beaucoup plus ouverte que l'érionite. Des défauts d'empilement peuvent survenir dans ces structures, donnant lieu à la formation d'érionite T qui est une zéolithe de structure offrétite avec des défauts d'em-  
20 pilement de type érionite.

La structure de l'offrétite a été précisée par de nombreux auteurs. Cette zéolithe est constituée de deux types de colonnes : des colonnes de cages gmélinites à 14 faces de diamètre 3,6 Å environ,  
25 ( $3,6 \times 10^{-10}$  m) et des colonnes de cages cancrinites à 11 faces alternant avec des prismes hexagonaux. Ces colonnes sont dirigées suivant l'axe C et entraînent la formation de deux types de canaux : des gros canaux dodécagonaux parallèles à l'axe C, de diamètres compris entre 6 et 7 Å, ( $6 \text{ à } 7 \times 10^{-10}$  m) et des canaux octogonaux perpendiculaires à l'axe C.

30 L'offrétite est le plus souvent synthétisée en présence d'ions tétraméthylammonium  $((CH_3)_4N^+$  ou TMA) et potassium  $K^+$ . Les rapports  $SiO_2/Al_2O_3$  molaires sont généralement compris entre 4 et 10. D'après la structure décrite plus haut, quatre localisations sont possibles pour ces

cations : les prismes hexagonaux, les cages cancrinites, les cages gmélinites et les gros canaux. La répartition de ces cations est la suivante (AIELLO R., BARRER R.M., DAVIES J.A. & KERR I.S., Trans. Faraday Soc. 66, 1610, 1970 ; AIELLO R. & BARRER R.M., Chem. Soc. (A), 1470, 1970):

- 5 les ions potassium sont situés dans les prismes hexagonaux, les cages cancrinites et éventuellement les gros canaux ; les ions TMA, plus encombrés, sont situés dans les cages gmélinites et les gros canaux. Il résulte de cette répartition les propriétés d'échanges théoriques suivantes :  
10 les ions TMA ou  $K^+$  situés dans les gros canaux sont accessibles, donc échangeables, alors que les ions TMA situés dans les cages gmélinites sont "prisonniers" donc non échangeables ; les ions potassium situés dans les cages cancrinites sont à priori accessibles donc échangeables, par contre ceux situés dans les prismes hexagonaux sont inaccessibles donc non échangeables.

- 15 L'obtention d'une offrétite stabilisée et enrichie en silice est primordiale dans une réaction telle que la conversion du méthanol, pour améliorer d'une part la sélectivité en oléfines légères et d'autre part la stabilité du catalyseur.

- 20 Il n'existe pas actuellement de méthode de synthèse directe d'offrétites riches en silice. On doit donc avoir recours à des modifications de ce solide, c'est-à-dire à la désalumination. La désalumination de l'offrétite semblait impossible jusqu'à présent sans détruire le solide. En effet la structure X de l'offrétite est détruite par un traitement acide.

- Produit offrétite désaluminée.

- 25 On a constaté qu'il est possible, à partir d'une offrétite K-TMA dont le rapport molaire silice sur alumine est compris entre 4 et 10, (ou 6 à 10) dont le diagramme de diffraction X et les paramètres cristallins sont présentés dans le tableau 1 d'obtenir une offrétite riche en silice de rapport molaire silice sur alumine de préférence largement supérieur à 10  
30 en effectuant des cycles traitements thermiques-traitements en phase liquide. Les traitements thermiques s'effectuent à des températures

comprises entre 400 et 900°C. Les traitements en phase liquide sont soit des échanges cationiques soit des attaques acides. Le procédé doit comporter au moins un échange ionique et au moins une attaque acide. Les échanges cationiques s'effectuent dans au moins une solution d'un sel d'ammonium ionisable, à des températures comprises entre 0 et 150°C. Les attaques acides s'effectuent avec des acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide perchlorique ou organiques tels que l'acide acétique ou l'acide benzoïque, par exemple, à des températures comprises entre 0 et 150°C.

Le produit obtenu a un spectre de diffraction correspondant à celui de l'offrétite, de paramètres cristallins de dimension suivante : a compris entre 1,285 et 1,310 nm et c compris entre 0,748 et 0,755 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), une capacité d'adsorption de benzène supérieure à 5 % et de préférence à 7 %, (voir conditions plus loin), une microporosité secondaire, mesurée par la méthode BJH, située entre 3 et 5 nm et correspondant à environ 5 à 50 % du volume poreux total de la zéolithe. (La méthode BJH est explicitée plus loin).

TABLEAU 1

	$2\theta$	d (nm)	Intensité	$2\theta$	d (nm)	Intensité
20	7.65	1.153	100	27.00	0.330	19
	11.70	0.755	14	28.35	0.315	26
	13.40	0.661	29	30.55	0.292	4
	14.05	0.629	8	31.40	0.284	100
25	15.45	0.573	16	33.50	0.267	13
	19.45	0.456	27			
	20.55	0.432	41			
	23.36	0.380	31			
	23.72	0.375	78			
30	24.85	0.358	41			

Diagramme de diffraction des rayons X d'une offrétite K-TMA (9.9%pds  $K^+$ )  
 de rapport molaire  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 8$  paramètres cristallins  $a = 1,322 \text{ nm}$   
 $c = 0.752 \text{ nm}$

- Conversion méthanol.

En partant d'offrétite de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  par exemple voisin de 8 et synthétisée en présence d'ions potassium et de cations tétraméthylammonium, on a préparé une série d'offrétites acides stabilisées, désaluminées et desquelles la plus grande part du potassium a été éliminée par échange ionique. On a constaté avec surprise que la sélectivité en oléfines légères et surtout la stabilité du catalyseur s'améliorent considérablement lorsque le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  atteint des valeurs supérieures à 30 et notamment lorsqu'il atteint des valeurs comprises à l'intérieur de la fourchette 50 à 1000 et de manière préférée de 80 à 300. De manière surprenante, malgré l'appauvrissement important de la charpente aluminosilicatée en aluminium, le nombre des sites acides et leur force restent donc suffisante pour conférer à la zéolithe une très bonne activité lui permettant d'atteindre des conversions du méthanol voisines de 100 % sur plusieurs heures, au-delà de 400°C, à une vitesse spatiale ppH (poids de méthanol injecté par heure par unité de poids de catalyseur) égale à 2.

Comme écrit ci-dessus, les offrétites dont le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieur à 15 présentent une activité initiale très élevée pour la conversion du méthanol en hydrocarbures, mais ces catalyseurs se désactivent très rapidement, perdant la quasi totalité de leur activité après quelques minutes ou dizaines de minutes.

Il a donc été observé que la durée de vie de l'offrétite pour la transformation du méthanol en hydrocarbures s'améliore très substantiellement lorsque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente. En revanche, le nombre de sites acides directement lié au nombre d'atomes d'aluminium dans la charpente aluminosilicatée, diminue évidemment lorsque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente. Il a été observé que le meilleur compromis entre ces deux variations opposées, correspondant à une activité et une stabilité satisfaisantes, est atteint pour des valeurs du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  comprises entre 80 et 300. De plus, pour ces valeurs, la sélectivité en oléfines légères est bien supérieure à celle obtenue lorsque le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieur à 15.

- Caractérisation.

L'offrétite riche en silice obtenue dans la présente invention a été caractérisée par les techniques suivantes :

- Diffraction des rayons X.

5 L'appareillage utilisé comprend : un générateur PHILIPS PW 1130 (35 mA, 35 kV), un goniomètre PHILIPS PW 1050, un tube Cu (Foyer fin), un monochromateur arrière cristal de graphite, un passeur automatique d'échantillon.

10 A partir des spectres de diffraction des rayons X, on a mesuré pour chaque échantillon, la surface du fond sur une plage ( $2\theta$ ) de 6 à 32° d'une part, et dans la même zone, la surface des raies en nombre d'impulsions pour un enregistrement pas à pas de 2 secondes sur des pas de 0.02° ( $2\theta$ ). Le pourcentage de produit cristallisé est exprimé par le rapport surface des raies / surface totale. On compare ensuite les rapports de chaque échantillon  
15 traité, par rapport à une référence étalon de la même série que l'échantillon et contenant une quantité inférieure ou égale à 3 % en poids de potassium. Ainsi le taux de cristallinité est exprimé en pourcentage par rapport à une référence prise arbitrairement à 100.

20 Il est important de bien choisir la référence, car dans certains cas, il peut y avoir une exaltation ou une diminution d'intensité des raies, en fonction de la teneur en cations des échantillons.

Les paramètres cristallins ont été calculés par la méthode des moindres carrés à partir de la formule (maille hexagonale) :

25 
$$d = \sqrt{\left[ \frac{4}{3} a^2 (h^2 + k^2 + hk) \right] + \frac{l^2}{c^2}}$$

- Adsorption d'eau.

Chaque échantillon est activé par un préchauffage à 425°C pendant 16 heures à une pression de  $5 \times 10^{-3}$  mmHg dans un appareil conventionnel type Mc Bain. Ensuite, la température de l'échantillon est ajustée à la valeur désirée (25°C) et l'échantillon est mis en contact avec la vapeur d'eau à la pression désirée ( $P/P_o = 0.1$ ).

- Adsorption de benzène.

Ce test est effectué sur le même type d'appareil et avec le même type d'activation que pour les mesures d'adsorption d'eau. La température de l'échantillon est fixée à 25°C et la pression de benzène à environ 70 bars. La durée d'adsorption est fixée à 4 heures.

- Microporosité.

La microporosité est déterminée par la technique BJH (BARRET, JOYNER, HALENDA, J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951)) basée sur l'exploitation numérique de l'isotherme de désorption d'azote ; le volume poreux total est pris à une pression d'azote telle que  $P/P_o = 0.9$ , P étant la pression partielle d'azote de la mesure et  $P_o$  la pression de vapeur saturante de l'azote à la température de la mesure.

- Les dosages de potassium, sodium, silicium et aluminium ont été effectués par analyse chimique.

- Obtention du produit.

Le produit de départ est une offrétite synthétique, contenant des ions tétraméthylammonium (TMA) et  $K^+$  ( $K^+$  par exemple voisin de 10% pds) ou TMA,  $K^+$ ,  $Na^+$  ( $0.5 < \frac{K}{Na + K} < 0.8$ ), et de rapport molaire silice sur alumine compris entre 4 et 10.

L'offrétite de rapport molaire silice sur alumine supérieur à 15 de la présente invention, a été obtenue en effectuant, sur une

offrétite partiellement échangée par la technique classique d'échanges cationiques de l'art antérieur, au moins un cycle et de préférence au moins deux cycles successifs traitements thermiques-traitements phase liquide.

5 Le type de manipulations conformes à l'invention effectuées sur une offrétite contenant des ions TMA et potassium (9.9% poids) est le suivant :

1) D'abord on prépare un produit selon les techniques de l'art antérieur, contenant un taux de potassium compris entre 1,5 et 3 % en poids, cette technique ne permettant pas de descendre généralement en-dessous  
10 de 1,5 % poids de potassium ; la méthode est la suivante :

- Elimination des cations TMA par calcination sous air, à des débits compris entre 0.01 et 100 l/h/g, de préférence entre 0.5 et 10 l/h/g et à des températures comprises entre de  
15 préférence 450 et 650°C, et pendant une durée supérieure à une demi heure.
- Au moins trois échanges cationiques selon la technique classique, à des températures comprises entre 0 et 150°C, avec un sel d'ammonium ionisable tel que le nitrate, le sulfate, le  
20 chlorure, l'acétate d'ammonium, et de molarité comprise entre 0.1 et 3 M, de référence 2 M ; ces échanges sont réalisés avec un rapport volume de solution sur poids de solide sec (V/P) compris entre 3 et 20, de préférence entre 4 et 10.

Le solide obtenu par cette série d'échanges cationiques contient  
25 de 1,5 à 3 % en poids de potassium environ.

2) Puis préparation, à partir du produit obtenu par la méthode de l'art antérieur décrite ci-dessus, d'une offrétite enrichie en silice, de rapport molaire silice sur alumine supérieur à 10, par au moins un cycle d'opérations suivantes :

- Calcination sous air, de préférence contenant entre 5 et 100% de vapeur d'eau, à des débits compris entre 0.01 et 100 l/h/g, de préférence entre 0.5 et 10 l/h/g, à des températures  
30 comprises entre 400 et 900°C, de préférence entre 500 et 800°C,

et pendant une durée supérieure à une demi heure, de préférence supérieure à une heure.

On peut remplacer la calcination sous air humide par une calcination en atmosphère statique, c'est-à-dire en l'absence de tout débit gazeux, l'humidité étant apportée par le produit lui-même. On peut appeler ce protocole self-steaming ou calcination en atmosphère confinée.

- Au moins un échange cationique dans les conditions décrites plus haut ou au moins une attaque acide à des températures comprises entre 0 et 150°C. avec un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, ou organique tel que l'acide acétique ou l'acide benzoïque, de normalité comprise entre 0.1 et 6 N (de préférence entre 0.5 et 2 N), avec un rapport V/P compris entre 3 et 50, de préférence entre 4 et 10, et pendant des durées supérieures à 1/2 heure.

Le procédé de l'invention doit mettre en oeuvre ici au moins un échange cationique et au moins une attaque acide.

L'attaque acide est effectuée de façon contrôlée. Le solide est d'abord mis en suspension dans l'eau distillée à une température comprise entre 0 et 150°C, puis on ajoute goutte à goutte, la quantité d'acide théorique nécessaire pour extraire une quantité voulue d'aluminium. De préférence, on se place en défaut d'ions  $H^+$  par rapport à la quantité d'aluminium total contenue dans le solide. Une fois l'ajout d'acide terminé, on laisse sous agitation pendant une durée supérieure à une demi heure. On pourra ainsi obtenir selon l'invention une offrétite modifiée de rapport molaire  $SiO_2/Al_2O_3$  supérieur à 15 à partir d'une offrétite de rapport molaire  $SiO_2/Al_2O_3$  compris entre 4 et 10 contenant de 1,5 à 3 % de potassium par le cycle d'opérations suivantes, conduit après l'échange cationique préalable :

- calcination sous air humide ou self-steaming.
- traitement par un acide
- et/ou encore par le cycle d'opérations suivantes :
- calcination sous air humide ou self steaming.
- échange cationique par des ions ammonium.
- calcination sous air humide ou self-steaming.
- traitement par un acide.

Il est donc possible que le premier traitement en phase liquide soit une attaque acide. Cependant celle-ci devra être menée avec beaucoup de précautions, c'est-à-dire à un pH pas trop faible et une température pas trop élevée pour ne pas affecter la cristallinité du solide et on  
5 préférera en général, surtout pour des offrétites de rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de départ relativement faible, que le premier traitement en phase liquide soit un échange cationique. Il est également possible d'effectuer un traitement en phase liquide qui soit un traitement mixte échange cationique/attaque acide en mélangeant un acide avec un sel  
10 d'ammonium.

L'optimisation de la méthode, le choix de ou des premiers traitements en phase liquide, le nombre de cycles calcination- traitement phase liquide à effectuer, dépendent du rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  initial, lequel joue sur la stabilité du produit, et du rapport molaire  
15  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  final. Ainsi le nombre d'opérations nécessaires pour parvenir à un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  donné sera d'autant plus grand que le rapport initial sera faible, et que le rapport final sera élevé.

Les offrétites acides enrichies en silice de la présente invention sont caractérisées par les propriétés suivantes :

- 20 - rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 15.
- paramètres cristallins a et c compris respectivement pour a entre 1,285 et 1,310 nm  
pour c entre 0,748 et 0,755 nm.
- teneur en potassium inférieure à 1% en poids
- capacité d'adsorption de benzène à 25°C, à une pression partielle de 70 torrs, (133,32x70Pa) supérieure à 5% en poids.  
25
- existence de préférence d'une microporosité secondaire, mesurée par la méthode BJH, située entre 3 et 5nm et correspondant à environ 5 à 50 % du volume poreux total de la zéolithe, lequel est déterminé par adsorption d'azote pour un rapport P/Po  
30 de 0,9.

Ces produits ainsi caractérisés, sont utilisables pour convertir le méthanol ou le diméthyléther en un mélange d'hydrocarbures.

On a découvert que les catalyseurs les plus adaptés à la production d'un mélange riche en oléfines légères  $C_2-C_4$ , et les catalyseurs les plus stables étaient constitués de zéolithes fortement enrichies en silice. Plus précisément ces offrétites ont les caractéristiques suivantes :

- rapport molaire  $SiO_2/Al_2O_3$  supérieur à 30 et de préférence supérieur à 50. (notamment entre 50 et 1000 et plus particulièrement entre 80 et 300).
- paramètres cristallins a et c compris respectivement  
10 pour a entre 1,285 et 1,305 nm et de préférence entre 1,290 et 1,300 nm  
pour c entre 0,748 et 0,755 nm.
- teneur en potassium inférieure à 1 % en poids et de préférence à 0,5 % en poids.
- 15 - capacité d'adsorption de benzène, à 25°C et à une pression partielle de 70 torrs, supérieure à 5 et de préférence à 6 % en poids.
- capacité d'adsorption d'eau, à 25°C pour un rapport P/Po de 0,1, inférieure à 10 % et de préférence inférieure à 8 %  
20 en poids.
- existence d'une microporosité secondaire, mesurée par la méthode BJH, située entre 3 et 5 nm et correspondant à environ 5 à 50 % du volume poreux total de la zéolithe.

Les zéolithes acides du type offrétite modifiée ainsi obtenues, peuvent être utilisées pures sous forme de poudre dans la réaction de transformation du méthanol. Elles sont plus avantageusement utilisées

sous forme de grains cylindriques, sphériques, ou de forme quelconque de dimension comprise entre environ 0,1 et 10 mm. Elles peuvent là aussi être utilisées pures mais pour des commodités de mise en forme, il peut être avantageux d'ajouter à la zéolithe un liant inerte qui aura pour  
5 but de conférer au solide une bonne résistance mécanique. Parmi les liants utilisables, on peut citer par exemple : l'alumine, la silice, les silice-alumines, les argiles ou divers ciments tels que des aluminates d'alcalino-terreux. La teneur en zéolithe dans le catalyseur final sera  
10 avantageusement comprise entre 5 et 100 % en poids et de préférence entre 40 et 100 % en poids.

Les catalyseurs obtenus sont utilisables pour transformer le méthanol ou le diméthyléther ou un mélange de ces deux réactifs, en hydrocarbures comprenant une forte proportion d'hydrocarbures légers insaturés et notamment en éthylène, propylène et butènes, dans les conditions  
15 opératoires suivantes :

- Pression totale comprise entre 0,1 MPa (0,1 mégapascals ou pression atmosphérique) et 3 MPa (3 mégapascals ou 30 bars) et de préférence entre 0,1 et 2 MPa.

- Température comprise entre 300 et 600°C et de préférence entre 350  
20 et 550°C.

- Vitesse spatiale d'alimentation exprimée en grammes de méthanol et/ou diméthyléther par heure et par gramme de catalyseur, comprise entre 0,1 et 10 et de préférence entre 0,5 et 5.

Le méthanol ou le diméthyléther, ou le mélange des deux peut  
25 être injecté sur la zéolithe soit pur, soit dilué dans un gaz porteur qui peut être indifféremment par exemple l'hydrogène, l'azote, la vapeur d'eau, le monoxyde de carbone ou le dioxyde de carbone ou encore un mélange de deux ou plusieurs de ces divers gaz. La concentration en méthanol ou diméthyléther ou du mélange de ces deux réactifs dans le gaz porteur est  
30 avantageusement supérieure à 10 % en volume.

Après séparation des hydrocarbures formés, le gaz porteur est recyclé ; le méthanol et le diméthyléther non transformés sont également recyclables.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Les exemples 1 et 2 décrivent la préparation de catalyseurs non conformes à l'invention. Les exemples 3 à 8 décrivent la préparation de catalyseurs conformes à l'invention. Les exemples 9 à 11 présentent les performances de quelques catalyseurs des exemples précédents dans la réaction de conversion du méthanol, dans des conditions opératoires qui sont décrites plus loin.

#### Exemple 1. (comparatif)

Préparation d'une offrétite non conforme à l'invention.

200 g d'une offrétite synthétique de rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  égal à 8 contenant 9,9 % en poids de potassium et 2,8% en poids d'ions tétraméthylammonium ont été calcinés sous air sec, à un débit de 3 l/h/g, pendant 2 heures à 550°C, pour éliminer les cations  $\text{TMA}^+$ .

Le produit obtenu (référéncé 1 A) a ensuite été échangé trois fois par une solution 2 M de nitrate d'ammonium, à 100°C pendant 4 heures, sous agitation, avec un rapport volume de solution sur poids de solide sec (V/P) égal à 5.

Les produits obtenus sont référencés 1 B, 1 C et 1 D. Les taux de potassium obtenus sont les suivants :

	produit de départ	1er échange (1 B)	2ème échange (1 C)	3ème échange (1 D)
$\text{K}^+$ (% poids)	9.9	4.2	3.0	2.8

Le produit 1 D obtenu a les caractéristiques suivantes :

	Diffraction des rayons X			Adsorption $H_2O$
	S raies( $10^3$ )	S fond ( $10^3$ )	S raies/((%) S totale	
1 D	277	203	58	22.4

5

Le rapport molaire  $SiO_2/Al_2O_3$  est de 8.

Le diagramme de diffraction du produit 1 D ( $NH_4$ -offrétite) est présenté dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Diagramme de diffraction X de  $NH_4$ -offrétite

	2 $\theta$	d (nm)	Intensité	2 $\theta$	d (nm)	Intensité
10	7.70	1.145	66	28.10	0.317	10
	11.75	0.752	7	28.40	0.314	24
	13.40	0.661	37	30.55	0.292	5
	14.10	0.628	7	31.25	0.286	62
15	15.50	0.572	18	31.50	0.284	59
	17.85	0.496	2	33.50	0.267	24
	19.50	0.455	26			
	20.50	0.433	54			
	23.31	0.382	31			
20	23.70	0.375	100			
	24.90	0.357	66			
	26.20	0.340	< 1			
	27.00	0.330	23			
	27.30	0.327	7			

Exemple 2. (comparatif)

Préparation d'un catalyseur non conforme à l'invention.

25 g d'offrétite issue de l'exemple précédent, référencée 1 D ont été soumis à deux attaques acides successives par HCl 0.4 N à 100°C pendant 4 heures, avec un rapport V/P de 20.

Les produits obtenus sont référencés 2 A (1<sup>ère</sup> attaque acide) et 2 B (2<sup>ème</sup> attaque acide) et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

		1 D	2 A	2 B
K <sup>+</sup> (% poids)		2.8	1.6	0.4
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol.)		8	12.5	52.4
10 15 Diffraction X	S raies (10 <sup>3</sup> )	277	266	76
	S fond (10 <sup>3</sup> )	203	375	399
	S raies/ S totale (%)	58	41.5	16
	Cristallinité (%)	100	72	28

Cet exemple montre l'instabilité de l'offrétite en milieu acide, la structure se dégradant considérablement à la deuxième attaque acide.

Exemple 3. (conforme à l'invention)

20

Préparation d'une offrétite de rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égal à 25.

Sur l'offrétite obtenue à l'exemple 1 contenant 2,8 % en poids de potassium (référéncée 1 D), on a effectué les opérations suivantes :

## Premier cycle :

- Self-steaming à 550°C pendant 2 heures (produit 3 A).
- 2 échanges cationiques successifs par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2 M dans les conditions décrites dans l'exemple 1 (produits 3 B et 3 C).

5

## Deuxième cycle :

10

- Self-steaming à 650°C pendant 2 heures (produit 3 D).
- Echange cationique par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2 M dans les conditions décrites dans l'exemple 1 (produit 3 E).
- 2 attaques acides successives par HCl 0.23 N puis HCl 0.36 N à 100°C pendant 4 heures, avec un rapport V/P égal à 10 (produits 3 F et 3 G).

15

20

		1D	3A	3B	3D	3E	3F	3G
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol})$		8						25
Diffraction X	Sraies( $10^3$ )	277	303	323	298	274	290.5	285
	Sfond ( $10^3$ )	203	193	209	240	256.5	269	256
	Sraies/(%) S totale	58	61	61	55	52	52	53
	Cristallinité (%)	100	105	105	95	90	90	91
	a paramètres (Å) c	13.22	13.10	13.16	13.02	13.02	13.01	13.03
		7.52	7.50	7.51	7.51	7.51	7.51	7.52

(1 Å =  $10^{-10}$  m)

25 A l'issue de ces divers traitements, la cristallinité du produit reste toujours excellente (son diagramme de diffraction est présenté dans le tableau 3), sa teneur en potassium est de 0,7 % en poids, son rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est égal à 25, et sa capacité d'adsorption d'eau est de 15 % (P/Po = 0,1). Le solide 3 G est appelé catalyseur 1.

TABLEAU 3

Diagramme de diffraction X du catalyseur 1

	2 $\theta$	d (nm)	Intensité	2 $\theta$	d (nm)	Intensité
5	7.85	1.13	80	24.0	0.371	44
	11.80	0.751	7	24.95	0.356	47
	13.60	0.650	100	27.40	0.325	27
	14.15	0.625	43	28.50	0.313	20
	15.70	0.564	33	30.95	0.289	14
10	18.00	0.492	2	31.70	0.282	71
	19.70	0.451	16	33.90	0.264	22
	20.85	0.426	57			
	23.70	0.375	29			

## Exemple 4.

Préparation d'un catalyseur conforme à l'invention.

15 Sur l'offrétite appelée catalyseur 1 obtenue à l'exemple 3 de rapport molaire silice sur alumine de 25 (référéncée 3 G), on a effectué les opérations suivantes :

- Self-steaming à 750°C pendant 2 heures (produit 4 A).
- Echange cationique par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2 M dans les conditions décrites dans l'exemple 1 (produit 4 B).
- 1 attaque acide par HCl 0.61 N (V/P = 15) à 100°C pendant 4 heures (produits 4 C).

		1 D	3 G	4 A	4 B	4 C
25	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol.)	8	25			67.2
	S raies ( $10^3$ )	277	285	306	316	330
	S fond ( $10^3$ )	203	256	248	255	259
	S raies/ S totale (%)	58	53	55	55	56
	Cristallinité (%)	100	91	95	95	97
30	Paramètres a ° Å	13.22	13.03	12.93	12.93	12.93
	c ° Å	7.52	7.52	7.51	7.53	7.53

(1 Å =  $10^{-10}$  m)

Le produit solide 4 C ainsi obtenu de rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 67 présente une excellente cristallinité (son diagramme de diffraction est présenté dans le tableau 4). Sa teneur en potassium est de 0,3 % poids, sa capacité d'adsorption d'eau est de 5 % à un rapport P/Po de 0,1, et il présente une microporosité secondaire à des diamètres compris entre 20 et 60 Å, ( $20 \text{ et } 60 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) correspondant à  $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour un volume poreux total mesuré à un rapport P/Po de 0.9 de  $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ce produit 4 C est appelé catalyseur 2.

TABLEAU 4

10 Diagramme de diffraction X du catalyseur 2

	$2 \theta$	d nm	intensité	$2 \theta$	d nm	Intensité
	7.90	1.12	100	31.85	0.281	40
	11.80	0.751	5	34.10	0.2625	13
	13.70	0.645	90			
15	14.20	0.624	39			
	15.85	0.559	20			
	18.10	0.490	1			
	19.75	0.449	15			
	21.00	0.423	36			
20	23.90	0.372	18			
	24.15	0.368	22			
	24.95	0.356	25			
	27.55	0.323	15			
	28.55	0.312	9			
25	31.10	0.287	7			

### Exemple 5.

Préparation d'un catalyseur conforme à l'invention.

100 grammes du catalyseur 2 précédent, sont soumis à une attaque supplémentaire de 4 heures dans 1 litre d'une solution 3,33M d'acide  $\text{ClH}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

30 Le produit obtenu présente une excellente cristallinité,

comparable à celle du catalyseur 2. Les paramètres cristallins de la maille élémentaire sont  $a = 1,292 \text{ nm}$   $c = 0,753 \text{ nm}$ . Sa teneur en potassium est de 0,25 % en poids. Son rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est égal à 190 environ. Ce produit est appelé catalyseur 3.

5 Exemple 6.

Préparation d'un catalyseur conforme à l'invention.

50 grammes du catalyseur 3 précédent sont soumis à un quatrième "self-steaming" de 3 heures à  $750^\circ\text{C}$ , puis à deux attaques acides successives dans  $250 \text{ cm}^3$  d'une solution 1 M d'acide chlorhydrique, à  $90^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

Le produit obtenu est encore très bien cristallisé : sa cristallinité est quasiment identique à celle du catalyseur 3. Les paramètres cristallins de la maille élémentaire de ce solide sont  $a = 1,289 \text{ nm}$   $c = 0,753 \text{ nm}$ . Sa teneur en potassium est égale à 0,08 % en poids. Son rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est égal à 250 environ. Ce produit est appelé catalyseur 4.

Exemple 7.

Préparation d'un catalyseur conforme à l'invention.

Sur l'offrétite obtenue à l'exemple 1 contenant 2,8 % en poids de potassium (référéncée I D), on a effectué 2 cycles successifs des opérations suivantes :

- Self-steaming à  $650^\circ\text{C}$  (1er cycle) et  $750^\circ\text{C}$  (2ème cycle) pendant 2 heures (produits 7 A et 7 D).
- Echange cationique par  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2 M dans les conditions décrites dans l'exemple 1 (produits 7 B et 7 E).
- Attaque acide par  $\text{HCl}$  0.36 N (1er cycle) et  $\text{HCl}$  1 N (2ème cycle) à  $100^\circ\text{C}$  pendant 4 heures, avec un rapport V/P égal à 10 (produits 7 C et 7 F).

5	Diffraction X		1D	7A	7B	7C	7D	7E	7F
		K (% poids)	2.8		1.3			0.67	
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol.)	8			12			68
		S raies (10 <sup>3</sup> )	277	279.5	273	286	265.5	253.5	268.5
		S fond (10 <sup>3</sup> )	203	216	216.5	229	214.5	233.5	227.5
10		S raies/ (%) S totale	58	56	56	55.5	55	52	54
		Cristallinité (%)	100	97	97	96	95	90	93
		a Paramètres c (Å)	13.22 7.52	13.04 7.50	13.02 7.49	13.06 7.52	12.98 7.52	12.97 7.53	12.96 7.53

Le produit obtenu (référéncé 7 F) de rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égal à 68, est très bien cristallisé et a une capacité d'adsorption du benzène de 10.9 %.

#### Exemple 8.

15 Sur l'offrétite obtenue à l'exemple 7 de rapport molaire silice sur alumine de 68 (référéncée 7 F), on a effectué un cycle des opérations suivantes :

- 20
- Self-steaming à 800°C pendant 2 heures (produit 8 A).
  - Echange cationique par NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2 M dans les conditions décrites dans l'exemple 1 (produit 8 B).
  - Attaque acide par HCl 3.17 N à 100°C pendant 4 heures, avec un rapport V/P égal à 10 (produit 8 C).

		1D	7F	8A	8B	8C
K (% poids)		2.8			0.01	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol.)		8	68			101
5 Diffraction X	S raies ( $10^3$ )	277	268,5	207	201	211.5
	S fond ( $10^3$ )	203	277.5	178.5	167.5	170
	S raies / (%) S totale	58	54	54	54.5	55.5
	Cristallinité (%)	100	93	93	94	96
	Paramètres a c (Å)	13.22 7.52	12.96 7.53	12.97 7.55	12.95 7.54	12.97 7.55

Le produit obtenu (référéncé 8 C) de rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 101, est très bien cristallisé, a une capacité d'adsorption d'eau de 3.6 % ( $P/P_0 = 0.1$ ) une capacité d'adsorption de benzène de 7.9 % et une capacité de reprise de potassium de 0.33 %.

#### Exemple 9. (comparatif)

10 g de l'offrétite non conforme à l'invention obtenue à l'exemple 1, référencée 1 G, de rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  égal à 8, contenant 2.8 % en poids de potassium sont soumis dans un microréacteur à un test de conversion du méthanol en hydrocarbures dans les conditions suivantes :

Pression atmosphérique

Température = 460°C

Vitesse spatiale d'alimentation (ppH) = 2 (exprimée en gramme de méthanol passant en 1 heure sur 1 gramme de catalyseur)

Gaz porteur = azote

Rapport volumique gazeux  $\frac{\text{azote}}{\text{méthanol}} = 3$ , soit une pression partielle de méthanol de 0.25 bar.

L'évolution de l'activité dans le temps de ce catalyseur est présentée dans le tableau 5. Dans ce tableau, les significations des titres des colonnes sont les suivantes.

DME = diméthyléther

- 5  $C_1$  : méthane,  $C_2$  : éthane,  $C_2^=$  : éthylène,  
 $C_3$  : propane,  $C_3^=$  : propylène,  $C_4$  : butanes,  
 $C_4^=$  : butènes,  $C_5^+$  : ensemble des hydrocarbures comprenant 5 ou plus atomes de carbone.

Ces divers composés sont exprimés en pour cent.

- 10 La sélectivité en oléfines est le pourcentage d'oléfines dans les hydrocarbures formés (donc compte non tenu du méthanol et du DME présents dans les effluents).

La sélectivité en propylène est le pour-cent de propylène dans les hydrocarbures formés.

15

TABLEAU 5

20

Durée de fonctionne- ment	CH <sub>3</sub> OH non transformé	DME	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Sélecti- vité	
											C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	olé- fines
0.08	0	0	5.0	0.8	27.9	17.0	25.8	7.9	11.1	4.5	25.8	64.8
1	43.1	7.8	3.8	0.7	13.8	9.2	10.7	3.9	5.2	1.8	21.8	60.5
2	61.6	16.4	3.2	0.6	7.4	4.3	3.4	1.4	1.5	0.2	15.5	55.9
4	74.1	24.3	1.1	0.1	0.4	0	0	0	0	0	0	25

Cet exemple montre l'instabilité catalytique d'une offrétite non conforme à l'invention.

Exemple 10.

Utilisation des catalyseurs 1 à 4 pour convertir le méthanol  
5 en hydrocarbures légers insaturés.

10 g de chacun des catalyseurs 1 à 3 sont successivement soumis dans un microréacteur à un test de conversion du méthanol en hydrocarbures dans les mêmes conditions que l'exemple 9.

En ce qui concerne le catalyseur 4, la température du test  
10 a été maintenue à 500°C.

L'évolution de l'activité dans le temps des catalyseurs 1 à 4 est présentée dans les tableaux 6 à 9. Dans ces tableaux, les significations des titres des colonnes sont les mêmes que celles de l'exemple 9, ainsi que les définitions des sélectivités en propylène  
15. et en oléfines.

TABLEAU 6

T = 460°C

CATALYSEUR 1

Durée de fonction- nement(h)	CH <sub>3</sub> OH non transformé	DME	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Sélecti- vité	
											C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	oléfi- nés
1	9.2	9.9	9.3	2.8	22.6	7.8	15.8	4.8	11.9	5.9	19.5	62.2
2	19.7	14.0	7.5	2.1	17.5	6.1	12.1	5.6	8.5	6.9	18.2	57.5
4	50.8	23.5	1.8	0.8	4.7	3.5	6.2	1.9	3.7	3.1	24.1	56.8
8	70.1	28.7	1.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	71.8	27.1	1.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	72.1	27.0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLEAU 7

T = 460°C

CATALYSEUR 2

Durée de fonction- nement(h)	CH <sub>3</sub> OH non transformé	DME	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Sélecti- vité	
											C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	olé- fine
1	0	0	6.1	0.7	12.3	5.4	35.3	7.6	17.4	15.2	35.3	65
2	0.2	0	6.0	0.6	7.7	3.2	38.5	6.4	19.7	17.7	38.6	66
4	1	0	5.5	0.6	3.6	1.2	38	4	24	22.1	38.4	66.3
8	3.9	9.9	3.9	0.4	1.9	0.4	30.5	3.1	23.4	22.6	35.4	64.7
12	12	23.4	3	0.4	1.4	0.6	19.2	2	18.1	19.9	29.7	59.9
20	23.3	42.8	2.7	0.2	1.1	0.5	5.9	2	11.1	10.4	17.4	53.4

TABLEAU 8

T = 460°C CATALYSEUR 3

durée de fonction- nement(h)	CH <sub>3</sub> OH non transformé	DME	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Sélecti- vité	
											C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	olé- fine
1	0	0	3.9	0.4	8	2	43.2	4.9	22.3	15.3	43.2	73.5
2	0.1	0	2.9	0.2	4.2	1	45.5	5.2	23.9	17	45.5	73.7
4	0.5	0	2.3	0.2	3.2	0.7	44.8	4.6	24.9	18.8	45.0	73.3
8	2	0	2.2	0.2	2.2	0.4	43.5	3.3	25.8	20.4	44.4	73.0
12	4.3	8.1	1.9	0.2	1.5	0.2	34.6	2.5	25.5	21.2	39.5	70.3
20	11.8	31.3	1.5	0.2	1	0.2	17.2	1	18.5	17.3	30.2	64.5

TABLEAU 9

T = 500°C CATALYSEUR 4

Durée de fonction- nement(h)	CH <sub>3</sub> OH non transformé	DME	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Sélecti- vité	
											C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	olé- fine
1	3.5	5.2	1.7	0.1	4.5	1.5	36.7	3.5	24.8	18.5	40.2	72.3
2	2.9	5	1.5	0.1	3.5	0.5	41.6	2.8	25.7	16.4	45.2	76.9
4	4.5	8.5	1.2	0.1	2.3	0.2	41.2	2.4	23.9	15.7	47.4	77.5
8	5	9.5	1.2	0.2	1.7	0.3	41.2	1.9	21.8	17.2	48.2	75.7
12	7	13.1	1.0	0.1	1.1	0.2	36.6	1.7	22.4	16.8	45.8	76.0
20	9	19.5	0.8	0.1	0.8	0.2	32.2	1.0	20.5	15.9	45.0	74.8

Ces résultats montrent que les catalyseurs constitués d'une offrétite acide dont les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont supérieurs à 50 ont des performances catalytiques nettement améliorées (tableaux 7 à 9) par rapport à celles que donne une offrétite de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  égal à 8 et même 25. Le catalyseur 4 est le plus sélectif et le plus stable, mais son activité est nettement inférieure à celle des catalyseurs 2 et 3, ce qui a nécessité le choix d'une température de test supérieure à celle des autres tests ( $500^\circ\text{C}$  au lieu de  $460^\circ\text{C}$ ).

### Exemple 11.

Essai de régénération du catalyseur 2 conforme à l'invention.

Après un test de 20 heures dans les conditions décrites précédemment (voir exemple 10), le catalyseur 2 a été régénéré à  $520^\circ\text{C}$  sous air dilué par de l'azote pendant 5 heures. Il a ensuite été de nouveau soumis à un test de conversion du méthanol dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats obtenus au cours du temps sont présentés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 10

T =  $460^\circ\text{C}$  CATALYSEUR 2 régénéré

Durée de fonctionnement(h)	CH <sub>3</sub> OH non transformé	DME	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Sélectivité	
											C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	oléfine
1	0	0	5.1	0.4	6.1	2.7	37.6	10.8	18.6	18.7	37.6	62.3
2	0	0	4.1	0.4	5.1	2.5	39	9.9	19.3	19.7	39	63.4
4	0.2	0	3.9	0.4	3.9	1.7	40.6	8.2	20.2	20.9	40.7	64.8
8	3.1	0	3.5	0.4	2.6	1.2	40.2	6.1	22	20.9	41.5	66.9
12	6	9.5	3	0.2	1.9	0.6	31	4.5	22.1	21.2	36.7	65.1
20	13.7	26	1.9	0.1	0.9	0.4	19.4	2.7	17.5	17.4	32.2	62.7

Au vu des résultats du tableau, il apparaît que le catalyseur 2 conforme à l'invention présente après régénération des performances légèrement supérieures à celle observée sur le même catalyseur neuf. Ce catalyseur est donc parfaitement régénérable.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé d'obtention d'une offrétite modifiée dont les caractéristiques sont :

- rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 30
- paramètres cristallins a et c compris respectivement entre 1,285 et 1,310 nm pour a et entre 0,748 et 0,755 nm pour c
- teneur en potassium inférieure à 1 % en poids
- capacité d'adsorption de benzène à 25°C, à une pression partielle de 70 torrs (70 x 133,32 Pa), supérieure à 5 % en poids,

la dite offrétite modifiée étant préparée à partir d'une offrétite comportant des cations potassium  $\text{K}^+$ , des ions tétraméthylammonium et éventuellement des cations  $\text{Na}^+$ , cette offrétite, ayant un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 4 et 10, étant soumise d'abord à au moins un échange cationique précédé éventuellement d'une calcination sous air, en vue d'abaisser la teneur en potassium entre environ 1,5 et 3 % poids, puis étant soumise ensuite à au moins un cycle comportant au moins deux étapes, à savoir (a) au moins un traitement thermique entre 400 et 900°C et (b) au moins un traitement en phase liquide, ce traitement en phase liquide étant un traitement choisi dans le groupe constitué par un échange cationique (effectué dans au moins une solution d'un sel d'ammonium ionisable, à une température comprise entre 0 et 150°C) et une attaque acide (effectuée en présence d'un acide minéral ou un acide organique à une température comprise entre 0 et 150°C), l'étape (b) comportant toujours au moins un échange cationique et au moins une attaque acide, cet échange et cette attaque étant réalisés soit dans un même cycle s'il n'y a qu'un seul cycle soit s'il y a plusieurs cycles dans un même cycle ou dans deux cycles différents ou à la fois dans un même cycle et dans deux cycles différents.

2.- Procédé selon la revendication 1 d'obtention d'une offrétite modifiée

dont les paramètres cristallins a et c sont compris respectivement entre 1,285 et 1,305 nm pour a et entre 0,748 et 0,755 nm pour c.

3.- Procédé selon la revendication 2 d'obtention d'une offrétite modifiée, la dite offrétite modifiée ayant les caractéristiques suivantes :

- 5                   - rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 50
- paramètres cristallins a et c compris entre 1,290 et 1,300 nm pour a et entre 0,748 et 0,755 nm pour c
- teneur en potassium inférieure à 0,5 % en poids
- 10                  - capacité d'adsorption de benzène, à 25°C et à une pression de 70 torrs (133,32 x 70 Pa), supérieure à 6 % en poids
- capacité d'adsorption d'eau, à 25°C pour un rapport P/Po de 0,1, inférieure à 10 %
- 15                  - existence d'une microporosité secondaire, située entre 3 et 5 nm et correspondant à environ 5 à 50 % du volume poreux total de la zéolithe de structure offrétite.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel au moins un traitement thermique de l'étape (a) est une calcination en présence de vapeur d'eau ou une calcination en atmosphère statique (self-steaming).

20           5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on effectue deux cycles, le premier cycle comportant une calcination et au moins un échange cationique, le deuxième cycle comportant une calcination, au moins un échange cationique et au moins une attaque acide.

- 6.- Procédé selon la revendication 5 comportant un troisième cycle lui même comportant au moins une calcination, au moins un échange cationique et au moins une attaque acide.
- 5 7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on effectue au moins deux cycles, chaque cycle comportant la séquence self-steaming, échange cationique et attaque acide.
- 10 8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel au cours du traitement en phase liquide, l'échange cationique est réalisé avec un rapport volume de solution sur poids de solide sec (V/P) compris entre 3 et 20 et dans lequel l'attaque acide est réalisée avec une solution acide de normalité comprise entre 0,1 et 6 N, avec un rapport volume de solution sur poids de solide sec (V/P) compris entre 3 et 50.
- 9.- Offrétites obtenues selon l'une des revendications 1 à 7.
- 15 10.- Utilisation d'au moins une offrétite selon la revendication 8 ou préparée selon l'une des revendications 1 à 7 comme catalyseur ou constituant d'un catalyseur dans les réactions de conversion en hydrocarbures du méthanol ou du diméthyléther ou d'un mélange de méthanol et de diméthyléther.